BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES BENZIDIN'S.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWUERDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

EMIL RISLER

AUS FREIBURG IM BREISGAU.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0139

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Darstellung des Benzidin's.

Die ersten Angaben über die Darstellung des Benzidin's aus Azobenzol sind von Zinin (Journal f. pract. Chem. Bd. XXXVI p. 93) im Jahr 1845 und einige Jahre später (Journal f. pract. Chem. Bd. LVII p. 173) gemacht worden. Im Jahr 1855 veröffentlichte Noble sein Verfahren, dann folgen die Angaben von Laurent und Gerhardt (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXV p. 75) und Werigo (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CLXV p. 202). Professor Claus stellte sein Benzidin durch Behandeln des Azobenzol's mit Zinnfolie und concentrirter Salzsäure dar.

Aus Nitroverbindungen wurde das Benzidin im Jahre 1862 von Fittig (Jahresberichte Bd. XV p. 418) und 1877 von Wald (Jahresberichte Bd. XXX p. 510) erhalten.

Zur Darstellung des Benzidin's in grösseren Quantitäten hat Suckert (Inaugural-Dissertation, Freiburg 1874) zuerst das von Zinin (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV p. 328) angewandte Verfahren der Einwirkung schwefliger Säure auf Azobenzol versucht, ohne zum gewünschten Resultat zu gelangen. Er wandte hierauf die ältere Darstellungsmethode von Noble, Behandeln des Azobenzols mit Schwefelwasserstoff, an. Das erhaltene Hydrazobenzol setzte er mit Schwefelsäure um und erhielt

aus dem schwefelsauren Salze durch Auskochen mit ammoniakhaltigem Wasser die Base, die er noch mehrmals umkrystallisiren musste, um sie rein zu erhalten. Suckert gibt keinen Schmelzpunkt für sein Benzidin an.

Eine gute Darstellungsmethode hat in neuester Zeit Schultz (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. CCVII p. 330) erwähnt.

Um Benzidin in grösseren Quantitäten möglichst rasch und rein zu erhalten, wandte ich Noble's Verfahren, Verwandlung des Benzidin's in Hydrazobenzol und Umsetzen desselben in das isomere Benzidin, an. Durch Behandeln einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Azobenzol mit Schwefelwasserstoff wird dasselbe leicht in Hydrazobenzol übergeführt. Besonders schön scheiden sich die Krystalle aus, wenn die alkoholische Azobenzollösung soweit mit concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt wurde, als das Azobenzol beim Erwärmen sich noch löste.

Da das Hydrazobenzol beim Verwandeln in Benzidin mittelst Salzsäure etwa anhängenden Schwefel verliert, so ist der Einfachheit halber statt des alkoholischen Ammon's auch vortheilhaft Alkohol allein anzuwenden. Das mit Schwefel gemengte Hydrazobenzol scheidet sich hierbei rascher aus, als aus alkoholischem Ammoniak; ferner kann auch die Lösung beliebig erwärmt werden, um die Reaction zu beschleunigen, wie auch die Mutterlaugen stets von Neuem beinahe ohne Verlust zur weiteren Lösung zu verwerthen sind.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geht bis die Lösung eine hell orangerothe Färbung angenommen hat.

Das ausgeschiedene Hydrazobenzol, von dem sich der Alkohol leicht abgiessen lässt, wird mit Wasser geschüttelt und auf ein Tuchfilter gebracht. Eine grosse Quantität des ausgeschiedenen Schwefels geht hierbei in sehr fein zertheiltem Zustande in das Filtrat.

Das erhaltene Hydrazobenzol wird mit concentrirter Salzsäure gekocht, wobei die molekulare Umlagerung in Benzidin und die Bildung des neutralen Salzes $C_{12}H_{12}N_2$ (2 HCl) vor sich geht, dann mit Wasser verdünnt. Die Lösung hat eine dunkelgrüne oder schwarzviolette Farbe, aller Schwefel scheidet sich an der Oberfläche ab. Man filtrirt, kocht die möglichst concentrirte Lösung mit Thierkohle und filtrirt so heiss und concentrirt wie möglich die schwach röthlichgelbe bis hellgelbe Lösung des Salzes ab und bringt dieselbe rasch zum Erkalten. Es scheidet sich weitaus der grössere Theil des Salzes in irisirenden, farblosen, lebhaft glänzenden Blättchen des rhombischen Systems aus. Die Mutterlauge wird mit etwas Wasser verdünnt zum Ausziehen der Thierkohle verwendet und auf gleiche Weise zur Krystallisation gebracht.

Das so erhaltene salzsaure Benzidin lässt sich durch Absaugen und Liegen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume sehr rasch trocknen. Im vollkommen trockenen Zustande stellt es farblose (meist mit einem Stich in's Grüne), silberglänzende Blättchen dar, die sich leicht zerreiben lassen. Es ist nicht schmelzbar und sublimirt unzersetzt in sehr lebhaft glänzenden Blättchen. Zwei Chlorbestimmungen des Präparates ergaben:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{12}	= 144	= 56,03	—	—
H_{14}	= 14	= 5,45	—	—
N_2	= 28	= 10,90	—	—
Cl_2	= 71	= 27,62	27,43	27,56
	257	100,00		

Zur Ueberführung des Salzes in die Base wird dasselbe in heissem Wasser aufgenommen und nach dem

Erkalten der ziemlich stark verdünnten Lösung mit Ammoniak gefällt.

Der voluminöse, vollkommen weisse, flockige Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Wasser aufgenommen; die farblose Lösung wird möglichst heiss filtrirt und rasch zur Krystallisation gebracht. Das Benzidin scheidet sich in farblosen, glänzenden Schuppen ab, die sich beim Absaugen zu einer silberglänzenden Masse zusammenlegen. Im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet, zeigt der Körper einen mehr emailartigen Glanz und färbt sich immer hellgelblich oder fleischroth. Noch mehr tritt die Färbung beim Trocknen bei 100—104° C. ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 123—124° C.

Die bis jetzt über den Schmelzpunkt des Benzidin's gemachten Angaben sind keineswegs übereinstimmend. Fittig (Jahresberichte 1862 Bd. XV p. 418) gibt für ein aus Dinitrodiphenyl dargestelltes Benzidin, dessen Identität mit dem Zinin'schen Benzidin er nachweist, den Schmelzpunkt 118—119° C. an. Nach der Angabe von H. Wald (Jahresberichte 1877, Bd. XXX p. 150) über ein aus Dinitroazoxybenzidin gewonnenes Benzidin, das er auch als mit dem bekannten identisch ansieht, zeigt dasselbe den Schmelzpunkt 122° C. In den neuesten Nachrichten von Schultz findet sich keine Angabe.

Die Analysen des Präparates ergaben:

	Berechnet:		Gefunden:
C_{12}	= 144 =	78,26	78,09
H_{12}	= 12 =	6,53	6,72
N_2	= 28 =	15,21	—
	184	100,00	

Auch beim Ueberführen der Base in verschiedene Salze und Zurückverwandeln in Benzidin erhielt ich für dasselbe stets den Schmelzpunkt 123—124° C.

Die Umstände, die mich die beschriebene Darstellungsmethode ergreifen liessen, lagen in dem eigenthümlichen Verhalten des Benzidin's bei Anwendung anderer Fällungs- und Lösungsmittel.

Fällt man die Lösung des salzsauren Benzidin's mit Kalilauge, oder in noch heissem Zustande mit Ammoniak, so zeigt die Fällung eine mehr oder weniger blauviolette Farbe und beim Umkrystallisiren aus Wasser bildet sich ein violettbraunes Harz, das nicht leicht zu entfernen ist. Dieselbe Schwierigkeit stellt sich auch beim Umkrystallisiren der Base aus Alkohol und Aether in noch erhöhterem Maasse ein.

Die von Professor Claus angegebene Darstellungsmethode des Benzidin's durch Behandeln von Azobenzol mit Zinnfolie und concentrirter Salzsäure bei 100° C., wobei dasselbe in salzsaures Benzidinzinnchlorür übergeführt wird, liefert zwar im Kleinen eine nahezu theoretische Ausbeute, aber bei der Darstellung grösserer Quantitäten ein schwer vollkommen rein zu erhaltendes Benzidin. Bei der Zersetzung des Doppelsalzes mit Kalilauge fällt das Benzidin stets mit einer schwach violettgrauen Farbe aus. Lässt man die wässrige Lösung dieser Fällung, die nie ganz klar erhalten werden konnte, langsam erkalten, so scheidet sich die Base in langen haarförmigen, trübgrau-violetten Krystallen aus, unter gleichzeitiger Bildung eines braunen harzartigen Körpers.

Fällt man die heisse, saure Lösung des salzsauren Benzidinzinnchlorürs mit Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit tief blauviolett. Beim Erkalten scheiden sich schwarzviolette Blättchen von Benzidin aus, während ein schön blauer Farbstoff im Wasser gelöst bleibt, der beim Erwärmen in violett abtönt und beim Verdunsten der Lösung sich als braunviolettes Harz ausscheidet. Aus Alkohol, Aether, Benzol etc. wird derselbe immer unver-

ändert wieder erhalten. Alle Versuche, den Körper der Analyse zugänglich zu machen, sind fruchtlos geblieben.

Der Körper ist jedenfalls mit dem von Zinin (Jahresberichte Bd. XVII p. 438) erhaltenen „harzartigen blauen Körper“, der bisher nicht weiter untersucht wurde, identisch.

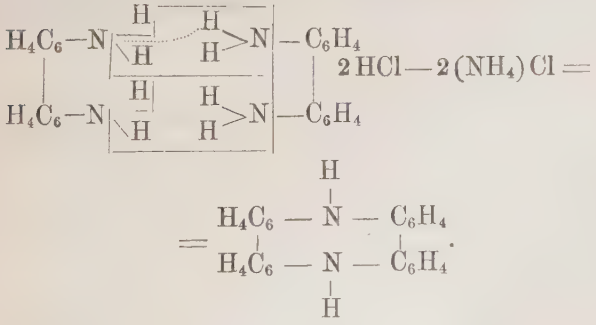
Um gefärbtes Benzidin zu reinigen, wandte ich das von Fittig 1862 (Jahresberichte Bd. XV p. 418) angegebene Verfahren: Fällen der Base oder besser des leichtlöslichen salzsauren Salzes mit Schwefelsäure, Zersetzen des schwefelsauren Salzes durch Kochen mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser, an. Bemerkbare Verluste an Substanz sind hierbei nicht zu vermeiden.

Basisch-salzsaures Benzidin.

Benzidinmonochlorhydrat.[1])

Es musste interessant erscheinen, die Produkte der Einwirknng des trockenen salzsauren Benzidin's auf trockenes Benzidin bei höherer Temperatur zu studiren.

Es wäre zu erwarten, dass die beiden Amidgruppen des Benzidin's mit je einem Wasserstoffatom des salzsauren Benzidin's als Ammoniak austreten, beziehungsweise sich mit 2 HCl des salzsauren Salzes zu Chlorammonium vereinigen, und der zweiwerthige Diphenylrest sich an die beiden frei gewordenen Stickstoffvalenzen bindet, wie es durch folgende Formel ausgedrückt wird.



[1]) Mittlerweile ist diese Verbindung auch von Schultz (Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. CCVII, p. 330) beschrieben worden; derselbe erhielt das basische Salz durch ganz langsame Verdunstung einer Lösung des neutralen Salzes.

I. Versuch.

Das Salz wurde mit der Base im Verhältniss ihrer Molekulargewichte im offenen Reagensglas 12 Stunden lang bei einer constanten Temperatur von 200° C. erhitzt.

Beim Auslaugen der erkalteten festgewordenen Masse mit Wasser, Filtriren der heissen, concentrirten Lösung und Erkaltenlassen derselben schieden sich lange, farblose Nadeln aus, deren Analyse vollkommen reines Benzidinmonochlorhydrat, basisch salzsaures Benzidin ergab.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{12}	= 144	= 65,3061	65,161
H_{13}	= 13	= 5,8957	6,222
N_2	= 28	= 12,6984	—
Cl	= 35,5	= 16,0998	16,109
	220,5	100,0000	

Dieselbe Verbindung erhält man mit vollkommen theoretischer Ausbeute, wenn man Benzidin und salzsaures Benzidin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in Wasser löst und längere Zeit kocht. Das Salz scheidet sich beim langsamen Erkalten (auf dem Wasserbade) in schönen, glänzenden, farblosen Nadeln aus.

Man erhält besonders hübsch ausgebildete Krystalle, wenn man das Gemisch des Salzes der Base mit wenig Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und ganz langsam erkalten lässt.

Das basisch-salzsaure Benzidin sublimirt unzersetzt in grossen, lebhaft glänzenden, farblosen Blättchen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes des Benzidinmonochlorhydrat's empfiehlt es sich, das Salz mittelst rauchender Salpetersäure in zugeschmolzenen Röhren, oder mittelst Aetzkalk zu zerstören.

Beim Versuch, den Gehalt an Chlor maassanalytisch nach der Vollhardt'schen Methode zu bestimmen, ent-

standen sehr interessante Farbenreactionen, die eine Bestimmung des Chlors unmöglich machten.

Titrirt man in die kalte, verdünnte, wässrige Lösung des salzsauren Benzidin's langsam eine verdünnte Silberlösung, so bleibt der gewöhnliche Niederschlag einige Zeit (etwa 3 Minuten) unverändert und nimmt erst beim längeren Stehen eine violette Farbe an. Setzt man aber zu dem noch unveränderten Niederschlag salpetersaures Eisenoxyd zu, so entsteht zuerst eine intensiv blaue Färbung der trüben Flüssigkeit, die unter Lösung des Chlorsilbers rasch beinahe vollständig klar und bläulich-grün, beim Zusatz von mehr salpetersaurem Eisenoxyd olivengrün bis gelb-grün wird und durch eine ganz feine Trübung zwischen olivengrün und röthlichgelb zu fluoresciren beginnt.

Durch Zusatz von Rhodanammonlösung entsteht ein dunkelblau-violetter Niederschlag, der sich Anfangs rasch wieder mit grüner Farbe zu lösen scheint, aber beim Zusatz von mehr Rhodanammonlösung die Farbe der Flüssigkeit von grün in blau überführt, worin dann der Punkt des Unveränderbleibens des blauen Niederschlages (was vielleicht noch als Index gelten könnte) unbestimmbar wird.

Setzt man jedoch zu der Lösung des basischen Salzes zuerst einige Tropfen Salpetersäure, so erhält man keine störenden Farbenreactionen und das Chlor lässt sich leicht nach bekannter Art bestimmen. Ein Umstand jedoch, der die Bestimmung des Chlors mit Salpetersäure oder Aetzkalk vorziehen lässt, ist der, dass wegen der geringen Löslichkeit des Salzes entweder heisse oder sehr verdünnte Lösungen angewendet werden müssen, was eine genaue Ausführung der Titration leicht beeinträchtigt.

II. Versuch.

Um dennoch zu dem oben erwähnten Di-Diphenyldiamin zu gelangen, erhitzte ich ein Molekül salzsaures

Benzidin mit drei Molekülen Benzidin längere Zeit auf 200° C. Hierbei sollten sich zuerst zwei Moleküle basisch-salzsaures Benzidin bilden und auf diese die beiden übrigen Moleküle der Base zur Bildung von basisch-salzsaurem Di-Diphenyl-Diamin einwirken.

Auch hierbei erhielt ich nur basisch-salzsaures Benzidin neben einem kohligen Rückstand, den ich in keiner verwendbaren Form zu fassen vermochte.

Ein über der Oeffnung des Reagensglases liegender feuchter Streifen von Lakmuspapier wurde blau gefärbt, ein Geruch nach Ammoniak war nicht zu entdecken.

Beim Behandeln des salzsauren Benzidins mit Anilin bei 170° C. erhielt ich vollkommen analoge Resultate. Neben salzsaurem Anilin wurde das basische Benzidinsalz erhalten; eine Bläuung des über dem Reactionsgefässe liegenden Lakmuspapier's war aber während des Erhitzens kaum bemerkbar.

Einwirkung der Halogene auf Benzidin.

Die zum Theil von brillanten Farbenerscheinungen begleiteten Oxydationsreactionen des Benzidin's, die theils durch directe Oxydationsmittel, theils durch Halogene als Oxydationsüberträger erzeugt werden, finden sich schon mehrfach in der chemischen Literatur erwähnt, sind aber meines Wissens noch nie zum Gegenstand eines eingehenderen Studiums gemacht worden.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Claus habe ich folgende Untersuchungen ausgeführt.

I. Chlor und Benzidin.

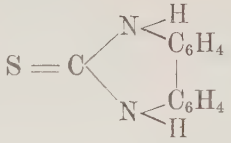
A. In concentrirten Lösungen.

Schon vor zwei Jahren versuchte ich die in der Literatur angeführte aber nicht eingehender behandelte Chlorkalkreaction zu verfolgen ohne zum Ziel zu kommen; der erhaltene rothe Körper liess sich nicht unzersetzt von allem anhängenden Kalk befreien.

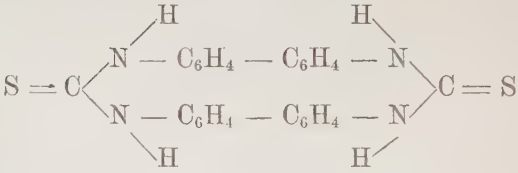
Wenn es gelang, den Körper durch Fällung zu erhalten, so war eine raschere Operation und somit eine Verminderung der Zersetzungsgefahr möglich.

Ich wandte Chlorwasser an und brachte dieses zunächst auf eine Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff zur Anwendung. Die Löslichkeit des Benzidin's in Schwefelkohlenstoff ist eine bessere als in den übrigen Lösungsmitteln, zugleich ist die Bildung der störenden

Farbstoffe fast ganz ausgeschlossen. Doch hat diese Lösung den bedeutenden Nachtheil, nicht unverändert haltbar zu sein. Beim längeren Stehen scheidet sich ein gelbbrauner Körper aus, der nach den Angaben von Borodine (Jahresber. Bd. XIII. p. 356) und Strakosch (Berl. Berichte 1872, Bd. V p. 239 und Jahresberichte, Bd. XXV, p. 654) Sulfocarbobenzidid, Benzidinsulfoharnstoff von der Formel:



oder



darstellt.

Setzt man der Schwefelkohlenstofflösung des Benzidin's concentrirtes Chlorwasser zu, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, der beim Zusatz von mehr Chlorwasser bis zum Ueberschuss schön roth wird.

Dieser rothe Körper entsteht also nur dann oder vielmehr erst dann, wenn ein Ueberschuss des Halogen's auf das Benzidin zur Wirkung kommt.

Schultz und Osten (Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 174, p. 18) führen diesen rothen Körper als „Farbstoff, entstanden durch die Einwirkung des Chlor's als Oxydationsmittel" an. Färbende Eigenschaften hat der Körper keineswegs, es ist blos ein für sich gefärbter Stoff. Er enthält ausser Sauerstoff auch Chlor, so dass

das Halogen als Oxydationsüberträger und Substituent zugleich einwirkt. Mit einem von Möhlau 1879 aus Diäthoxybenzidin erhaltenen aber wegen seiner schwierigen Reindarstellung nicht weiter untersuchten rothen Körper scheint es analog zusammengesetzt zu sein. Nach allen Angaben enthält der Körper Sauerstoff.

Schon das Trocknen bietet Schwierigkeiten, da der Körper sich hierbei immer mehr oder weniger verändert. Ihn bei höherer Temperatur (bei 100° C.) zu trocknen, erwies sich von vornherein als unmöglich, da er lebhaft unter Entwickelung brauner Dämpfe und Zurücklassung einer schwerverbrennlichen, porösen Kohle, aus deren Aussehen sich schliessen lässt, dass der Körper im Moment der Explosion schmilzt und sich aufbläht, verpufft, sobald er einen Theil des anhängenden Wassers verloren hat.

Es blieb also nur übrig, ihn durch Filtration durch ein Tuchfilter, — wobei er vom Schwefelkohlenstoff, in dem immer ein kleiner Theil gelöst bleibt, leicht zu trennen ist, — Auswaschen mit Wasser, Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum zu fassen.

Da beim Einleiten von trockenem Chlorgas in die Schwefelkohlenstofflösung des Benzidin's nicht der rothe, sondern ein dunkelbrauner Körper gefällt wird, der erst beim Schütteln mit Wasser eine rothe Farbe erhält, so lag die Vermuthung nahe, dass die rothe Färbung erst durch Aufnahme von Hydratwasser oder Umsetzung mit Wasser entstehe. Es wäre hierauf die erwähnte Erscheinung des Schmelzens und Aufblähens im Moment der Explosion wie auch das Dunklerwerden im luftverdünnten Raume und noch mehr beim Erwärmen zurückzuführen. Eine directe Untersuchung liess der Körper nicht zu, da er auf keine Weise vollkommen zu reinigen ist. Es scheint jedoch, dass bei Anwesenheit von Wasser das Chlor als Sauerstoffentwickler functionirt.

Durch Schlag explodirt der rothe Körper nicht, was beim Vorhandensein einer Nitroverbindung zu erwarten wäre.

Wird er rasch mit concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure zusammengebracht, so tritt Explosion sofort ein. Beim allmäligen Zusatz der genannten Säuren löst der Körper sich in denselben zu einer schwarzrothen Flüssigkeit auf, die beim Kochen heller wird und sich beim Zusatz von Wasser nur wenig trübt.

In Alkohol, Benzol und in höher siedenden Kohlenwasserstoffen ist der Körper etwas löslich, scheidet sich aber aus diesen Lösungen unter allen Verhältnissen nur als braunschwarze, harzige Masse aus.

Wird der Körper gegen Achat oder Glas gedrückt, so nimmt er an einzelnen Stellen einen blauen Metallglanz an.

Eine Reihe von Chlorbestimmungen lieferten absolut unbrauchbare Resultate, so dass auf eine sehr schwankende Zusammensetzung oder theilweise Zersetzung während des Trocknens geschlossen werden musste. Es wurde bis jetzt kein Mittel gefunden, eine stets gleiche Zusammensetzung oder vollkommene Reinheit zu erzielen, oder auch nur nachzuweisen, ob zwei Portionen einander entsprechen.

Da die Reaction in einer Schwefelkohlenstofflösung unter gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser schwer verschiedenen Verhältnissen, besonders der Erwärmung zu unterziehen ist, so wurde die Darstellung des rothen Körpers in wässeriger Lösung versucht. Der Verlauf der Reaction ist derselbe. Am vortheilhaftesten erwies sich eine Lösung von salzsaurem Benzidin.

Wird die wässerige kalte Lösung des Salzes mit concentrirtem Chlorwasser gefällt, so erhalten wir beim Ueberschuss des Fällungsmittels einen schön dunkelroth gefärbten Körper. Derselbe lässt sich in kleinen Quanti-

täten leicht absaugen und auswaschen, wird aber beim Trocknen fast immer schwarz. Es war mir nicht möglich, die Bedingung dieser scheinbaren Zersetzung festzustellen. Versucht man grössere Quantitäten abzusaugen, so wird die Masse braun und schmierig und lässt sich nur sehr schwer trocknen.

Bezüglich des Verhaltens des schwarzen Körpers zu Lösungsmitteln und concentrirten Säuren gelten die schon oben angeführten Angaben.

Der Analyse vermochte der Körper nicht zugänglich gemacht zu werden.

Die Schwierigkeiten, die sich beim Trocknen, besonders in grösseren Quantitäten entgegenstellten, lagen wohl in der feinen Vertheilung des Niederschlags; es stand zu erwarten, dass wenn es gelingen würde, den Körper zu Flocken zusammenzuballen, er sich rascher von der Flüssigkeit trennen würde, ein rascheres Absaugen und Trocknen und somit eine geringere Möglichkeit der Zersetzung zuliesse. Am besten liess sich dies durch eine Erwärmung der Flüssigkeit mit dem in ihr suspendirten Niederschlag erzielen.

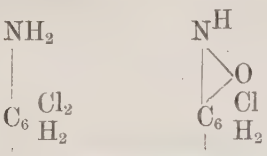
Es boten sich nun bei den Versuchen eine Menge verschiedener Reactionserscheinungen, ohne dass selbst die Behandlung als verschieden erschien; nach einer Reihe von Beobachtungen der empfindlichen und scheinbar den unbedeutendsten Einflüssen unterworfenen Reaction gelangte ich zu einer Darstellungsmethode des rothen Körpers, die in den meisten Fällen befriedigende Resultate ergab.

Es wird eine kalt concentrirte Lösung von salzsaurem Benzidin hergestellt, in kleine Portionen (ungefähr 20 Cc.) getheilt und diese rasch mit einem Ueberschuss starken Chlorwasser's versetzt und gut durchgeschüttelt. Es erwies sich hierbei als vortheilhaft, ganz frisch dargestelltes Chlorwasser anzuwenden. Der sofort

entstehende dunkelrothe, voluminöse, schleimige Niederschlag bleibt in der ganzen Flüsssigkeit vertheilt. Wird nun die Flüssigkeit erwärmt, so beginnt der Niederschlag sich zu heben und sich ganz scharf von der farblos erscheinenden Flüssigkeit zu trennen. Die Erwärmung wird fortgesetzt und die Flüssigkeit umgeschüttelt, so oft der Niederschlag sich hebt. Man gelangt schliesslich zu einem Punkt, wo der Körper sich nicht mehr in einer Masse hebt, sondern sich in grosse Flocken vereinigt und gleichmässig in der ganzen Flüssigkeit suspendirt bleibt. Zugleich ist die Farbe von dunkelroth in ein schönes lebhaftes Hochroth übergegangen. Unter fortwährendem Bewegen des Reactionsgefässes wird nun weiter erhitzt, bis ein leichtes Aufschäumen erfolgt und dann sofort abgebrochen und die Flüssigkeit der Ruhe überlassen. In den meisten Fällen wird sich der Niederschlag rasch zu Boden absetzen und die überstehende Flüssigkeit farblos erscheinen lassen. In vielen Fällen aber setzt sich der Niederschlag nicht ab, sondern bleibt gleichmässig suspendirt, färbt sich rasch schmutzig braunroth und scheint sich theilweise zu lösen; häufig auch setzt sich der Niederschlag anfangs zu Boden, hebt sich aber nach kurzem Stehen wieder und scheint sich gleichfalls unter Braunfärbung zu zersetzen. Die dieses schwankende Verhalten der bedingenden Ursachen sind so minim, dass es mir nie gelang, ihnen auf den Grund zu kommen. Beginnt der schon abgesessene Niederschlag sich wieder zu heben, so bringt ihn ein rascher Zusatz von kaltem Wasser wieder zum Absitzen unter Beibehaltung der schön rothen Farbe. Doch bleibt er immer weit voluminöser, als der erst beschriebene, gleichmässig abgesetzte Niederschlag, der eine mehr sandige Beschaffenheit hat und sich sehr leicht absaugen und mit unveränderter Farbe über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume trocknen lässt.

Die Möglichkeit einer weiteren Reinigung des Prä-

parates war mir absolut abgeschlossen, da der Körper auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden kann, nicht sublimationsfähig ist und sich nicht durch fractionirte Fällung erhalten lässt. Ebenso war mir kein Mittel an die Hand gegeben, auf irgend einem Wege die Identität zweier verschiedener Fällungen auch nur annähernd genau nachzuweisen. Es blieb somit nichts übrig, als den direct erhaltenen Körper aus den reinsterscheinenden Portionen der Analyse zu unterwerfen. Nach den Ergebnissen derselben musste auf eine sehr schwankende Zusammensetzung geschlossen werden. Doch lässt sich wohl mit Sicherheit aus den gefundenen Zahlen eine Verbindung der Formel $C_{12}H_7Cl_3N_2O$ erwarten, die sich durch Ersetzung von fünf H durch drei Cl und ein O von dem Benzidin ableitet und seinen Eigenschaften nach etwa als der folgenden Structur entsprechend



angesprochen und als Benzidintrichlorhydramin bezeichnet werden könnte.

Für diese Annahme spricht, dass analog zusammengesetzte Verbindungen mit eigenthümlichen meist lebhaften Farben existiren.

Analysen:

	Berechnet:		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	= 144	= 47,76	51,09	47,76	49,78	50,11	53,95
H_7	= 7	= 2,32	3,31	2,44	2,54	3,40	3,43
Cl_3	= 106,5	= 35,33	34,87	34,23	38,68	34,41	36,88
N_2	= 28	= 9,28	8,54	8,41	8,67	—	—
O	= 16	= 5,31	3,06	6,29	0,33	—	—
	301,5	100,00					

Der zu hohe Befund an Kohlenstoff und Wasserstoff in I, IV u. V findet seine Erklärung darin, dass sich im Niederschlag noch unverändert eingeschlossenes Benzidin befindet. Der zu hohe Chlorgehalt leitet sich wohl aus der Fähigkeit des rothen Körpers, durch Kochen mit Salzsäure in Tetrachlorbenzidin überzugehen, her; eine Reaction, die später eingehender wird besprochen werden.

Benzidintrichlorhydramin und Reductionsmittel.

Es war zu erwarten, dass durch Einwirkung reducirender Mittel auf das Hydramin Produkte erhalten werden könnten, die besser der Analyse zugänglich gemacht werden könnten und somit einen sichern Schluss über die Constitution des rothen Körpers zuliessen.

Zunächst wurde der Körper in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, doch gelang es nicht, irgend eine Veränderung zu constatiren, auch auf Zusatz von Wasser und nach mehrstündigem Erhitzen trat keine Reaction ein.

Von gleich ungünstigem Erfolge war die Einwirkung von Zinn und Salzsäure begleitet. Es bildete sich hierbei Tetrachlorbenzidin, das durch den Wasserstoff nicht angegriffen wurde. Um hier die directe Einwirkung der Salzsäure zu vermeiden, wurde der Körper mit einer Zinnchlorürlösung digerirt, ohne jedoch zu einem Ziele zu führen.

Behandelt man die alkoholisch-ammoniakalische Lösung des Hydramin's mit Schwefelwasserstoff, so erreicht man nach langem Einleiten und zeitweiligem Erwärmen eine theilweise Entfärbung der Lösung. Alle Bemühungen, den neu gebildeten Körper zu fassen, oder die in ihm vorgegangene Veränderung weiter zu constatiren, sind fruchtlos geblieben. Mit gleich ungünstigem Erfolg wurde schweflige Säure in Gasform und als Flüssigkeit angewendet.

Benzidintrichlorhydramin und Salpetersäure.

Die heftige Reaction, die durch Behandeln des Hydramin's mit concentrirter Salpetersäure entsteht, liess erwarten, dass vielleicht auf diesem Weg eine Verbindung würde herzustellen sein, die weiteren Aufschluss über den rothen Körper zu geben vermöchte.

Der, durch Fällen der Lösung des Hydramin's in concentrirter Salpetersäure mit Wasser entstehende, gelbe, amorphe Körper lässt sich am schönsten erhalten, indem man den rothen Körper in rauchender Salpetersäure, wobei die trockene Substanz in ganz kleinen Portionen zur Säure gegeben werden muss, um Explosion zu vermeiden, löst, möglichst concentrirt und die von einem kleinen Rückstand getrennte klare, schwarzrothe Lösung mit Wasser fällt. Der Niederschlag wird von Neuem in concentrirter Salpetersäure aufgenommen und in gleicher Weise behandelt. Die zweite mit viel Wasser erzeugte Fällung zeigt eine schön hochgelbe Farbe, die beim Trocknen des Körpers im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure sich nicht ändert. Es gelang nicht, den Körper krystallisirt zu erhalten. Beim Erwärmen verpufft er. Wird er sehr vorsichtig erhitzt, so gelingt es manchmal, ohne Verpuffung, eine langsame Zersetzung zu bewirken, die ein Sublimationsproduct von gelben, leichtschmelzbaren Nädelchen liefert; dieselben liessen sich von einer anhängenden Schmiere durch Krystallisation nicht befreien.

Der Körper scheint ebenfalls von sehr unbeständiger Zusammensetzung zu sein, er enthält circa 19% Chlor.

Benzidintrichlorhydramin und Salzsäure.

Wird das Hydramin mit concentrirter Salzsäure digerirt, so erhält man eine schwarzrothe Lösung; am vortheilhaftesten lässt sich hierzu der direct durch Chlor-

wasser gefällte Niederschlag benützen. Wird diese Lösung dann mit viel Wasser versetzt, so fällt ein leichter, sehr voluminöser, flockiger, hellgraugelber Niederschlag aus, der sich unverändert trocknen lässt. Derselbe ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, lässt sich aber zu keiner reinen Krystallisation bringen. Bei der Sublimation bildet er weisse Flocken mikroskopischer, farbloser Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 212° C. liegt. Die Analysen stimmen auf Tetrachlorbenzidin:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{12} =	144 =	44,72	44,70	44,68
H_8 =	8 =	2,48	2,94	2,97
Cl_4 =	142,5 =	44,10	44,58	44,13
N_2 =	28 =	8,70	—	—
	322,0	100,00		

B. In verdünnten Lösungen.

Wendet man bei der Einwirkung von Chlor auf Benzidin beiderseits verdünnte Lösungen an, so erhält man prachtvolle Farbenreactionen, deren Bedingungen jedoch nicht festzustellen sind, da die ihnen zu Grunde liegenden Verbindungen nicht fixirt werden können.

Es sei mir gestattet, hier eine kurze Zusammenstellung der interessantesten Farbenreactionen zu geben, die einerseits die hohe Reactionsfähigkeit des Benzidin's gegen freie Halogene und Oxydationsmittel, andererseits die leichte Hinfälligkeit aller entstehenden Verbindungen documentiren.

Versetzt man eine kalt gesättigte oder weiter verdünnte Lösung des salzsauren Benzidins in Wasser mit

wenig ganz verdünntem Chlorwasser, oder besser, lässt man einen Hauch gasförmigen Chlor's hineinfallen, so nimmt die klarbleibende Lösung eine prachtvoll blaue Färbung an, die aber beim Stehen nach kurzer Zeit, schneller beim Durchschütteln mit Luft oder beim Erwärmen verschwindet. Wird dann von neuem Chlorwasser zugegeben, so tritt dieselbe Farbenerscheinung von Neuem auf und bei rasch folgendem Zusatz von weiteren kleinen Portionen Chlorwasser erscheint der immer wieder regenerirte Körper intensiv blaugrün bis grün und tönt beim Stehen unter Ausscheidung leichter Flocken in violett ab; beim Erwärmen scheiden sich diese Flocken noch rascher mit dunkelbraun-violetter Farbe aus. Bei Zusatz eines Ueberschusses von Chlor endlich entsteht ein dicker flockiger Niederschlag von intensiv rother Farbe.

Wendet man eine Lösung von freiem Benzidin in Wasser an, so ist, weil eine derartige Lösung nur in ganz verdünntem Zustande hergestellt werden kann, ein sehr vorsichtiger Zusatz eines sehr verdünnten Chlorwassers nöthig, um die ersteren Farbenreactionen zu erhalten; andernfalls erfolgt sofort die rothe Färbung und nach kurzer Zeit scheidet sich denn auch derselbe rothe Körper, aber ebenfalls in ganz amorphen Flocken aus.

Bei den Versuchen, in den verschiedenen Einwirkungsphasen des Chlors Ammoniakfällungen zu erzielen, waren keine homogenen Niederschläge zu erhalten, die auch nur für eine annähernde Chlorbestimmung genügend rein erschienen wären.

Um die Empfindlichkeit der Reaction einer Benzidinlösung auf freies Halogen zu prüfen, verglich ich sie mit der Reaction von salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor und fand, dass bei Anwendung nicht zu concentrirter Benzidinlösungen das Auftreten der blauen Färbung constatirt werden kann, wo die Grenze der Wahrnehmbarkeit für die Chlorsilberfällung schon längst überschritten ist.

II. Brom und Benzidin.

Vielleicht noch empfindlicher scheint die Reaction zwischen Brom und Benzidin zu sein. Im Allgemeinen verläuft die Einwirkung von Brom auf Benzidin fast unter denselben Farbenerscheinungen, wie dies beim Chlor der Fall ist.

Besonders schön lassen sich durch Anwendung von Benzidinlösungen in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether u. s. w. die Reactionen zur Anschauung bringen.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten zeigt die Schwefelkohlenstofflösung gegen verdünntes Bromwasser: löst man Spuren von Bromdampf in Wasser und übergiesst damit eine nicht zu concentrirte Lösung von Benzidin in Schwefelkohlenstoff, so färbt sich zunächst das Wasser schön dunkel orangegelb, dann geht die Farbe mit dunkel granatroth in den Schwefelkohlenstoff über, während das Wasser farblos wird, was durch Bewegen der Flüssigkeit beschleunigt wird; schüttelt man nun ganz schwach durch, so wird der Schwefelkohlenstoff rasch wieder farblos, dagegen nimmt das Wasser eine prachtvoll grüne Färbung an, die beim längeren Stehen zuerst in blaugrün, dann in violett übergeht, während die Flüssigkeit allmälig trüb wird und schliesslich grosse grauschwarze Flocken ausscheidet.

Eine weitere interessante Erscheinung lässt sich hervorrufen, indem man einen Tropfen einer Benzidinlösung in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff mit einem Hauch von Bromdampf in Berührung bringt; momentan entsteht ein Niederschlag von dunkelblauer fast schwarzer Farbe, der sich auf sofortigen Zusatz von Wasser in diesem mit schön blauer Farbe löst, welche aber beim Schütteln mit Luft sofort, oder von selbst nach einiger Zeit in violett und nach und nach in orangegelb übergeht.

Löst man Benzidin in Aether und setzt Spuren von Brom (dampfförmig) zu, so erhält man einen schön himmelblauen Körper, der, wenn er nur in unmessbar dünner Schicht auf dem Filtrirpapier (meist nur an den obern Rändern) zurückbleibt und sofort trocknet, seine Farbe unverändert behält; trocknet er etwas langsamer an der Luft, so zersetzt er sich und erhält eine weisslichgelbe Färbung; Beim Zusatz von etwas mehr Brom geht die Fällung in violett und schliesslich in schwarz über.

Der Versuch, zunächst durch fractionirte Fällung den blauen Körper zu erhalten, scheiterte an dem Umstand, dass auch bei aller Genauigkeit des Arbeiten's sich noch immer viel unzersetztes Benzidin im Niederschlag nachweisen lässt. Dieses durch Schütteln mit Aether, in stets neuen Portionen, zu entfernen, erwies sich als unausführbar, indem sich der Körper nach mehrmaligem Auswaschen unter blaugrauer bis blaugrüner Färbung zu zersetzen beginnt, lange bevor alles Benzidin, das sich wieder mit Brom oder Chlor nachweisen lässt, entfernt ist.

Setzt man unter fortwährendem Umschütteln der ätherischen Lösung so lange Bromdampf zu, bis der Niederschlag anfängt eine violette Farbe anzunehmen, was übrigens schwierig auszuführen ist und nur wenige Male ziemlich scharf gelang, so sollte man erwarten, einen homogenen Niederschlag erzielt zu haben, aber auch da, ja sogar wenn man die Reaction bis zum Dunkelviolettwerden durchführt, kann man im Filtrat noch unangegriffenes Benzidin, wenn auch in minutiösen Mengen, nachweisen.

Ein ferneres Hinderniss, das sich der Darstellung der blauen Verbindung nach letztbeschriebener Methode entgegenstellt, bietet die Ueberführung in den trockenen Zustand.

Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, die indess alle an der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung scheiterten.

Rasches Ausbreiten der ätherischen Reactionsflüssigkeit mit dem darin suspendirten Niederschlag auf warmen Glasplatten; sofortiges Absaugen und Trocknen über Schwefelsäure; dasselbe Verfahren mit der Einrichtung, dass, nach Maass des Absaugens, wasserentziehende Mittel auf den Niederschlag einwirkten, auch die Ausführung der Filtration im luftverdünnten Raum führten zu keinen befriedigenden Resultaten. Selbst wenn der Niederschlag in ganz kleinen Quantitäten schön blau trocken erhalten worden war, liessen sich schon mit der Loupe eine Menge weisser Partikelchen des Zersetzungsproduktes wie auch der violetten Modification wahrnehmen.

Brombestimmungen von den verschiedenen Portionen lieferten ungenügende Resultate.

Ich ging nun von dem Plan aus, den Farbstoff schon in trockenem Zustand, auf trockenem Wege, darzustellen. Ich hatte die Bemerkung gemacht, dass dampfförmiges Brom auf trockenes Benzidin analog einwirkt, wie in Aetherlösung, musste aber auch annehmen, dass eine gleichmässige Einwirkung hier noch vielmehr ausgeschlossen sein werde, als in Lösung.

Gleichwohl unternahm ich es durch Ueberleiten trockenen Bromdampfes über Benzidin, (das fein zerrieben in ganz dünner Schicht ausgebreitet war) unter dauerndem Umrühren und Herstellung einer stets neuen Oberfläche und öfteres Wiederholen des Verfahrens bis zum Beginn des Violettwerden's, zu meinem Ziel zu gelangen. Die Brombestimmungen dieser Körper stimmten noch weniger unter einander, als die der blauen aus Aetherlösung erhaltenen Producte.

Lässt man die trocken dargestellte blaue Substanz an der Luft liegen, so gibt sie unter Hellerwerden einen Theil ihres Broms wieder ab. Dasselbe Verhalten zeigt sie in kürzerer Zeit bei höherer Temperatur und unter der Glocke der Luftpumpe bei dauernd wirkender Saug-

vorrichtung. Es erschien nach alledem erstaunlich, dass sich die Präparate nicht nur im zugeschmolzenen Glasröhrchen, sondern auch im gewöhnlichen Präparatenglas mit eingeschliffenem Glasstöpsel zwei Jahre lang scheinbar ganz unverändert erhalten haben.

Mit gleich ungünstigen Resultaten untersuchte ich einen grünen, ebenfalls bei Einwirkung von Brom auf Benzidin erhaltenen Farbstoff, über den ich nur kurz Darstellung und Aussehen erwähnen möchte.

Gibt man in eine Lösung von Benzidin in überschüssiger Salzsäure oder besser Bromwasserstoffsäure, überschüssiges Brom (in flüssigem Zustand), so entsteht ein dicker hell waldgrüner Niederschlag, der sich auch beim Zusatz von weiterem Brom nicht sichtbar ändert. Der Schluss der Reaction zeigt sich leicht, indem das überschüssige Brom das Wasser gelb zu färben beginnt. Der Körper zersetzt sich beim Trocknen sehr leicht; das Zersetzungsprodukt ist hellgeblich weiss. Unter Wasser und Säure hält sich dieses grüne Product mehrere Stunden lang scheinbar unverändert, dann geht es allmälig in ein Schmutzigbraun über, das nach und nach heller wird.

Brom und Benzidin in verdünnter Lösung.

Die Farbenreactionen, welche durch Brom mit Benzidin in ganz verdünnten Lösungen erzeugt werden, verlaufen ganz analog den für die Einwirkung von Chlor beschriebenen. Da bei Anwendung der Bromlösungen das Mittel bequemer an die Hand gegeben ist, genaue Versuche für die Empfindlichkeit der Reaction anzustellen, so wurde die Untersuchung bis zu einer Verdünnung, die über der Grenze der schärfsten anorganischen Reactionen (Rhodanlösung mit Eisen) liegt, geführt.

Von einer Lösung von 0,1 Grm. Benzidin in 500 Cc. Wasser wurden 5 Cc. weiter zu 500 Cc. mit Wasser

verdünnt, womit also eine Verdünnung von 1:500000 erreicht ist; mit 5 Cc. dieser Lösung (die $^1/_{100}$ Mm. Benzidin enthalten) wurde die Reaction mit einem sehr verdünnten Bromwasser ausgeführt; es erschien zwar nicht mehr die blaue Farbe, wohl aber die grüne und bei Mehrzusatz von Brom die gelbrothe Reaction so scharf und deutlich, dass die Grenze der Wahrnehmbarkeit noch lange nicht erreicht schien.

Die gelbrothe Verbindung, die sich in verdünnten Lösungen erzeugen liess, war in concentrirten Lösungen nicht zu erhalten. Analog mit dem rothen durch Chlor gefällten Körper scheint bei der Einwirkung von Brom die beschriebene grüne Substanz zu sein.

Jod und Benzidin.

Bei der Einwirkung von Jod auf Benzidin werden Farbenreactionen erhalten, die den mit Chlor und Brom hervorgerufenen entsprechen und die nicht weiter verfolgt wurden.

Es sei nur bemerkt, dass die Jodreactionen nicht so empfindlich sind, als die des Chlors und Broms.

Eine mit Jod in Aetherlösung erhaltene blaue Substanz hält sich etwas länger, als der Bromkörper unter Aether; beim Trocknen zersetzt sie sich leicht.

Eine grüne Verbindung oder ein Analogen derselben war nicht zu erhalten.

Einwirkung einiger Oxydationsmittel auf Benzidin.

An die Halogenreactionen des Benzidin's schliessen sich eine Reihe weiterer Versuche mit den gebräuchlichen Oxydationsmitteln an.

Die Reactionen verlaufen ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Halogenen. Die Eisen-Verbindungen Fe_2Cl_6, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2(NO_3)_6$ zeigen lebhaftere Farbenspiele als die Oxydationsprodukte mit Chromsäure, Uebermangansäure u. s. w.

Nur für die Eisenverbindungen wurden die Reactionen eingehender durchgeführt, ohne jedoch zu bemerkenswerthen Resultaten gelangen zu können.

Fügt man der Benzidinlösung einige Tropfen verdünnter Salpetersäure oder Essigsäure zu, so entstehen in der Kälte mit den genannten Oxydationsmitteln keine Farbenreactionen: Die Lösung nimmt ohne Trübung eine ganz schwache hellgelbliche Farbe an. Kocht man jedoch, so wird die Lösung immer dunkler gelb und schliesslich scheidet sich ein flockiger, schwarzbrauner Niederschlag aus, den ich keiner weiteren Untersuchung unterzog.

Beständige Halogenverbindungen des Benzidin's.

Tetrahalogenverbindungen.

Wie grossen Einfluss Concentration und Temperatur auf die Bildung, Zersetzung und auch die Art des Ausscheidens der gefärbten Producte ausübt, war bei den besprochenen Reactionen vielfach zu beobachten Gelegenheit.

Es musste daher insbesondere interessiren, festzustellen, bei welcher Temperatur dieselben nicht mehr haltbar sind und ob nicht direkt durch Anwendung der erforderlichen Verhältnisse ihre constanteren niederer oder höher constituirten Zersetzungsprodukte zu erhalten seien, ohne die verunreinigenden Uebergangsverbindungen und ohne die, bei der Zersetzung zugleich sich bildenden neuen Verbindungen.

Zugleich war auf die Anwesenheit freier Halogenwasserstoffsäuren Rücksicht zu nehmen, die einen wesentlich verschiedenen Verlauf der Reaction bedingen.

Für die Versuche empfehlen sich die leichtlöslichen Benzidinsalze (salzsaures und bromwasserstoffsaures Benzidin) und als Halogen das Brom, da dieses die Bestimmung der zugesetzten Mengen des Halogen's am leichtesten zulässt.

Tetrabrombenzidin.

Beim Zusatz eines verdünnten Bromwasser's zu verdünnter wässriger Benzidinsalzlösung entstehen die schon erwähnten Farbenreactionen von blau in violett bis zum Ausscheiden eines dunkeln Niederschlages. Beim Kochen

verschwindet die Fällung wieder theilweise und die Lösung nimmt eine schön kirschrothe Färbung an; dieselbe kirschrothe Farbe lässt sich auch erzielen, wenn man nur soviel Bromwasser in eine noch kochend heisse Benzidinlösung einträgt, dass keine erhebliche Trübung der Flüssigkeit entsteht.

Ganz anders und ohne wesentliche Bildung von gefärbten Körpern verläuft die Reaction, wenn sich das Benzidin in einer, sehr grossen Ueberschuss von freier Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure enthaltenden, Lösung befindet.

Löst man Benzidin in viel wässriger Bromwasserstoffsäure, kocht und setzt zur heissen Lösung, unter Bewegen derselben, vorsichtig wenig verdünntes Bromwasser, so entsteht im ersten Augenblick eine merkliche Trübung (ohne Farbe), die aber sofort wieder verschwindet; beim Zusatz von mehr Bromwasser wird die Trübung regenerirt und verschwindet immer langsamer und erst beim starken Durchschütteln vollständig. Schliesslich gelangt man zu dem Punkt, wo der gebildete Niederschlag sich nicht mehr ganz löst; beim Stehen und in reichlicherer Menge nach Zusatz von überschüssigem Bromwasser scheiden sich dann grosse, hellröthlich-graue Flocken aus.

Zur genauen Feststellung des Quantums der anzuwendenden freien Säure, wie auch der Concentrationsverhältnisse, der Temperatur und der Menge des Halogen's habe ich eingehende Versuche angestellt, die zu folgenden Resultaten führten.

Löst man 1 Grm. Benzidin in 80 Cc. wässriger Bromwasserstoffsäure, verdünnt auf ungefähr $^3/_4$ Liter mit Wasser, erhitzt bis zum Aufkochen und setzt zu der noch möglichst heissen Lösung unter stetem Umschütteln 250 Cc. eines 3 procentigen Bromwasser's, so erhalten wir einen grauen bis violettgrauen Niederschlag, der in

voluminösen Flocken in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Das Bromwasser wird nun in ganz kleinen Portionen zugegeben, aber diese so rasch hintereinander, als die momentan dunkler werdende Flüssigkeit sich wieder aufhellt. Es empfiehlt sich, das Bromwasser vor dem Zusetzen noch auf ein Drittel des Volumens mehr zu verdünnen; sinkt die Temperatur unter 80° C., so muss die Reaction unterbrochen und die Flüssigkeit neuerdings zur Siedetemperatur gebracht werden. Die Reaction ist mit den angegebenen Mengenverhältnissen als vollständig beendet zu betrachten, da das farblose klare Filtrat ohne Zurücklassung fester Bestandtheile verdampft. Auch ist der Schluss der Reaction daran leicht erkennbar, dass bei Zusatz von mehr Bromwasser (als der angeführten 250 Cc., für den speciellen Fall), dieses unverändert in der Lösung bleibt und diese hellgelb färbt, wodurch der feinvertheilte, schwach violettgraue Niederschlag plötzlich grau bis gelbgrau zu werden scheint.

Bei Anwendung einer wässrigen Bromwasserstoffsäure von 1,302 spec. Gew., die also 33,85% HBr enthält, haben wir im vorliegenden Falle einen Ueberschuss von 26,2 Grm. HBr auf 1 Grm. Benzidin, da 1 Grm. Benzidin 0,88 Grm. HBr braucht, um saures bromwasserstoffsaures Salz ($C_{12}H_{12}N_2$, 2 HBr) zu bilden und da in den angewandten 80 Cc. der 33,85procentigen wässrigen Bromwasserstoffsäure 27,08 Grm. HBr sich befinden, wir haben somit 2,5 Grm. Brom auf 1 Grm. Benzidin.

Dass das Benzidin bei der beschriebenen Behandlung eine tiefgreifende Veränderung erfahren hat, beweist direkt der Schmelzpunkt des getrockneten Niederschlages, der bei 267—268° C. liegt, während das Benzidin schon bei 124° C. flüssig wird.

Der erhaltene Niederschlag lässt sich am besten über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume trocknen. Beim

Trocknen im Thermostaten bei 100—104° C. färbt er sich ziemlich viel dunkler.

Behufs seiner Reinigung wurde Sublimation angewendet. Der Körper sublimirt erst über 250° C. zu blendend weissen schwammigen Massen, die ein Conglomerat mikroskopischer feiner Nadeln sind; an den heisseren Stellen schiessen auch feine glänzende, farblose Nadeln an, die eine Länge von 9 bis 10 m/m erreichen. Der Rückstand der Sublimation bildet eine schwarze Asphaltglänzende Masse.

Der Schmelzpunkt des Sublimats, das sich bei 270° C. dunkler zu färben beginnt, liegt zwischen 284 u. 286° C.

Die Analysen der so gereinigten Substanz führen zu der Formel des Tetrabrombenzidin's:

$$C_{12}H_8Br_4N_2.$$

Analysen:

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{12}	= 144	= 28,80	28,71	28,73
H_8	= 8	= 1,60	1,92	1,90
N_2	= 28	= 5,60	—	—
Br_4	= 320	= 64,00	63,86	63,77
	500	100,00		

Bezüglich der bei der oben beschriebenen Darstellungsmethode erhaltenen Ausbeuten, geben folgende genau ausgeführte Bestimmungen Aufschluss.

Um 1 Gramm Benzidin in Tetrabrombenzidin überzuführen waren 2,5 Grm. Brom erforderlich. Der Theorie

[1]) Die Brombestimmung wurde durch Einschmelzen der Substanz mit Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) und salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt. Es war hierbei eine Temperatur von 270° C. erforderlich.

nach werden für 1 Grm. Benzidin 0,64 Grm. Brom verlangt, wie die folgende Gleichung zeigt:

$$C_{12}H_8N_2Br_4 : Br_4 = 1 : x$$
$$500 : 320 = 1 : x$$
$$x = 0{,}64.$$

Es ist also wohl eine Massenwirkung des Brom's nöthig, um die Reaction ganz durchzuführen.

Bei der Sublimation gestaltet sich das Verhältniss so, dass ungefähr aus 10 Grm. der direct gefällten und getrockneten Masse 2—2,5 Grm., also 20—25% des reinen Körpers erhalten werden.

Die obigen genauen Angaben über den anzuwendenden Ueberschuss an Bromwasserstoffsäure und über die Verdünnung mit Wasser haben darin ihre Begründung, dass bei Anwendung der erwähnten Quantitäten stets die besten Resultate erzielt wurden, dass bei weniger Säure oder niedrigerer Temperatur dunkler violettgraue, unreine Präparate entstanden und dass ein grösserer Ueberschuss von Bromwasserstoffsäure, als der bestimmte, keinen Einfluss hatte. Es erwies sich nicht als nöthig, die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten, doch schien ein starkes Sinken der Temperatur unter den Siedepunkt von Nachtheil; es ist somit empfehlenswerth, bei einer Abkühlung der Flüssigkeit unter 80° C. dieselbe wieder neuerdings zum Sieden zu bringen.

Die angegebene Quantität des zugesetzten Wassers ist erforderlich, um 1 Grm. Benzidin rasch und vollkommen (wobei die Bildung der leicht beim Erwärmen mit wenig Wasser aus dem Benzidin entstehenden harzigen Farbstoffe vermieden wird) in Lösung zu bringen.

Als Reinigungsmittel ist die Sublimation vorgeschlagen, da sich bei den Versuchen, das Tetrabrombenzidin aus seinen Lösungsmitteln rein zu erhalten, Schwierigkeiten entgegenstellten.

Ist der Niederschlag von Tetrabrombenzidin noch in der Flüssigkeit suspendirt, so lässt er sich aus derselben mit Aether extrahiren und aus dieser Lösung krystallinisch erhalten. Aus Aether-Lösung vollkommen reine Krystalle zu ziehen, gelang jedoch nicht, auch nicht nach Entwässern des Aether's und bei langsamem Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade. Bei Anwendung offener Schaalen kriecht die Substanz leicht über den Rand weg. Das Tetrabrombenzidin krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Nädelchen, die nicht vollkommen von einer hell-gelblichen bis braunen, harzigen Masse zu trennen sind; auch nach längerem Erwärmen auf 105° C. und beim Stehen über Schwefelsäure im constant-luftverdünnten Raum sind die Krystalle nicht vollständig trocken zu erhalten. Wenn der Niederschlag von Tetrabrombenzidin einmal trocken ist, so wird er durch Aether und Alkohol nur sehr schwer wieder aufgenommen; von höher siedenden Kohlenwasserstoffen wie Toluol und Cumol wird er in geringer Quantität gelöst und scheidet sich aus denselben in farblosen, gebogenen Nadeln aus, neben geringen Mengen des harzartigen braunen Körpers. Bei Lösung in grösseren Quantitäten tritt der harzige Körper verhältnissmässig mehr auf und musste nach Allem die Methode der Sublimation wieder aufgenommen werden.

Zur Darstellung grösserer Quantitäten von Tetrabrombenzidin wurden immer Lösungen von 5 Grm. Benzidin angewandt, unter Beibehaltung der übrigen Mengenverhältnisse. Es wurde hierbei zwar ein ziemlich dunkelgrauviolettes Präparat erhalten; beim Sublimiren derselben war aber die Menge des gewonnenen Sublimat's im Vergleich zu der aus der reinen Fällung erhaltenen nicht geringer. Beim Zusatz von Bromwasser entstand immer im ersten Moment der Berührung der grüne Farbstoff, der aber beim Schütteln sofort wieder verschwand.

Von andern Bromsubstitutionsproducten des Benzidin's ist nur ein Dibrombenzidin bekannt, welches Schultz (Jahresberichte, Bd. XXVII, p. 406) aus Dibromdinitrodiphenyl erhielt.

Reductionsversuche mit Tetrabrombenzidin.

Um das Tetrabrombenzidin wieder in Benzidin überzuführen, wurde dasselbe in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Natriumamalgam ausgesetzt, jedoch ohne irgendwelche Veränderung zu erleiden. Selbst durch Schmelzen mit Aetzkali wird das Tetrabrombenzidin nicht vollständig angegriffen, sondern ein Theil sublimirt dabei immer wieder an die Wandungen und den Deckel des Tigels, während der grössere Theil in eine schwarze Masse verwandelt wird, die keiner näheren Untersuchung zugängig war.

Tetrachlorbenzidin.

Behandelt man eine Lösung von Benzidin in überschüssiger Salzsäure mit Chlorwasser in der Hitze, so verläuft die Reaction analog der Bildung von Tetrabrombenzidin.

Der Niederschlag hat eine mehr braunviolette Farbe und die Lösung nimmt eine gelbe Färbung an.

Von dem direct gefällten Product konnte ich keinen bestimmten Schmelzpunkt erhalten, da das Präparat, wenn nicht sehr rasch erhitzt wird, nicht schmilzt, sondern zu einer kohligen Masse zusammen sintert.

Der Körper lässt sich sublimiren und liefert hierbei farblose Nädelchen, die dem Aussehen nach vom Tetrabrombenzidin nicht zu unterscheiden sind. Ihr Schmelz-

punkt liegt bei 212° C. und stimmt also vollkommen mit dem des aus Benzidintrichlorhydramin mit Salzsäure dargestellten Präparates überein, was noch durch eine Chlorbestimmung constatirt wurde.

Analyse:

Berechnet: 44,10. Gefunden: 44,36.

Versuch der Einwirkung von Jod.

Dass eine analoge Reaction mit Jod zu erzielen sei, war nicht anzunehmen, da die Jodwasserstoffsäure ja sofort wieder Jod ausscheidet und Wasserstoff dafür substituirt. Die Richtigkeit dieser Betrachtung wurde durch Versuche constatirt.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter specieller Leitung des Herrn Professor Dr. A. Claus im Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B. ausgeführt.

Für den mir mit Rath und That geleisteten freundlichen Beistand und das lebhafte Interesse, mit welchem meine hochverehrten Lehrer, Herr Prof. Dr. A. Claus, sowie Herr Hofrath von Babo meine Bestrebungen unterstützten, spreche ich ihnen meinen herzlichsten Dank aus.

Der Verfasser.